

**Осинцева Елена Валерьевна**

**НОВЫЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ РЕАГЕНТЫ ДЛЯ  
ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЕДИ В СЛОЖНООКСИДНЫХ  
МАТЕРИАЛАХ И ПРОДУКТАХ  
МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА**

Специальность: 02.00.02 - аналитическая химия

Автореферат  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Екатеринбург - 2003 г.

Работа выполнена на кафедре аналитической химии химического факультета Уральского государственного университета им. А.М. Горького и в лаборатории аналитической химии Института металлургии Уральского отделения Российской академии наук

Научные руководители:

Кандидат химических наук, профессор  
**Неудачина Л.К.**

Доктор химических наук  
**Шуняев К.Ю.**

Официальные оппоненты:

Доктор химических наук, профессор  
**Брайнина Х.З.**

Кандидат химических наук, доцент  
**Слепухин В.К.**

Ведущая организация:

Пермский государственный университет

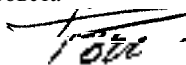
Защита состоится «14» мая 2003 года в 15 часов в  
ауд. № I УГТУ-УПИ на заседании  
диссертационного совета Д 212.285.09 при Уральском государственном  
техническом университете УГТУ-УПИ

Адрес: 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19, УГТУ-УПИ.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Уральского  
государственного технического университета УГТУ-УПИ

Автореферат разослан «14» апреля 2003 г.

Ученый секретарь диссертационного совета  
доктор химических наук



/ **Рычков В.Н.**

# ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

## Актуальность темы

**Спектрофотометрия** в настоящее время остается одним из распространенных методов определения меди ввиду относительной дешевизны лабораторного оборудования и широкого ассортимента комплексообразующих реагентов. Однако недостаточная избирательность большинства известных органических реагентов и невысокая растворимость в воде образующихся комплексов вызывают необходимость использования экстракции в ходе анализа. Большинство **экстракционно-фотометрических** методик обладают высокой чувствительностью и пригодны для определения малых содержаний меди (менее 1 %). При использовании подобных методик для анализа **образцов** со средним содержанием меди (1-10 %) точность определения снижается.

**Спектрофотометрических** методов определения меди на уровне 1-10 %, свободных от необходимости применения токсичных органических растворителей, в настоящее время нет, и проблема поиска новых селективных реагентов остается актуальной.

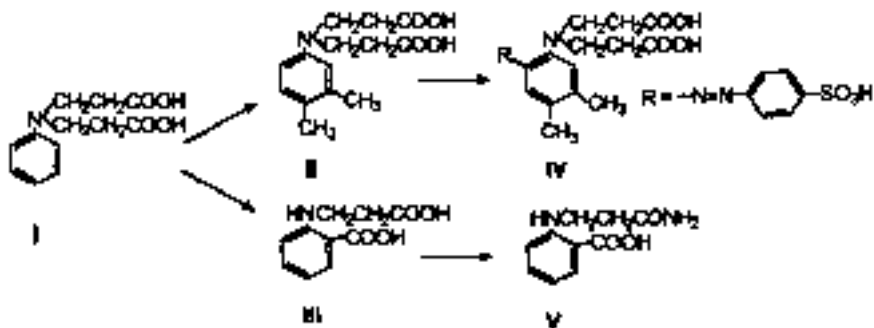
Высокую селективность к ионам **меди(II)** проявляют **N-арил-3-аминопропионовые** кислоты (ААПК) [1-3], однако их аналитические возможности изучены недостаточно. Родоначальником семейства ААПК является **N,N-ди(2-карбоксиэтил)анилин**, модифицированием молекулы которого возможен синтез новых **хелатообразующих** реагентов.

Настоящая работа посвящена синтезу, изучению **протолитических** и комплексообразующих свойств некоторых ААПК, их азо- и **амидпроизводных**, а также поиску условий **спектрофотометрического** определения **меди(II)** с их использованием в **сложнооксидных** материалах и продуктах металлургического производства.

Работа выполнена в рамках научной программы «Фундаментальные исследования высшей школы в области естественных и гуманитарных наук. Университеты России» (проект 015.05.01.04 2000-2001 г.); научной программы МО РФ «Университеты России» (проект **УР.05.01.007** 2002-2003 г.) и Уральского НОЦ «Перспективные материалы» (грант CRDF REC-005).

## Цель работы

Изменение структуры **N,N-ди(2-карбоксиэтил)анилина** (I) по указанной ниже схеме с целью получения соединений с новыми аналитическими свойствами, сравнение которых позволит выбрать наиболее перспективные реагенты для спектрофотометрического определения средних содержаний меди в сложнооксидных материалах и продуктах металлургического производства.



### Научная новизна

- Впервые проведен синтез N,N-ди(2-карбоксиэтил)-4,5-диметиламиноазобензол-4'-сульфокислоты (IV) и N-(2-карбамоилэтил)-о-аминобензойной кислоты (V).
- Константы кислотной ионизации IV и V получены впервые и носят справочный характер.
- Впервые предложены механизмы кислотной ионизации для IV и V в водных растворах. Уточнен механизм ионизации N-(2-карбоксиэтил)-о-аминобензойной кислоты (III).
- Установлены оптимальные условия **комплексообразования** III, IV, V с ионами **меди(II)** в водных растворах, определены состав и константы устойчивости **образующихся** комплексов. Определены константы комплексообразования III и V с ионами **никеля(II)**.
- На основании данных **рентгеноструктурного** анализа впервые установлены состав и структура кристаллических комплексов I и V с ионами **меди(II)**.
- Установлена высокая селективность I, N,N-ди(2-карбоксиэтил)-3,4-ксилидина (II), IV к ионам **меди(II)**.

### Практическая ценность

Комплексный анализ **протолитических, комплексообразующих** свойств I-V, состава и строения их координационных соединений в растворе и в твердом состоянии позволил установить зависимость между структурой **лиганда** и его **комплексообразующими** свойствами. Эта информация может быть использована при выборе путей и способов модифицирования ААПК с целью повышения селективности и чувствительности взаимодействия с ионами металлов новых **хелатообразующих** реагентов.

Разработана и аттестована **спектрофотометрическая** методика количественного химического анализа меди в **сложнооксидных** материалах типа  $\text{La}_y\text{Sr}_{1-y}\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$  ( $0.05 < x < 0.4$ ,  $0.9 < y < 1.0$ ) с помощью II, которая может быть использована в аналитических лабораториях производственных предприятий и **научно-исследовательских** институтов. Установлены условия маскирования ионов **железа(III)**, присутствие которых влияет на **светопоглощение** комплексов **меди(II)** с изучаемыми соединениями. Разработаны методики количественного химического анализа меди в сплавах на никелевой, алюминиевой, цинковой основах и в штейнах в присутствии ионов **железа(III)**.

### **Автор выносит на защиту:**

- Константы кислотной ионизации, механизм ионизации IV, V, а также **уточненный** механизм ионизации III;
- Состав и константы устойчивости комплексных соединений III, IV и V с ионами **меди(II)** в водных растворах;
- Структуру комплексов I и V с ионами **меди(II)** в растворах и в кристаллическом состоянии;
- Условия **спектрофотометрического** определения **меди(II)** с помощью I-V;
- Разработанные и апробированные методики количественного химического анализа меди в **сложноокисидных** материалах, в сплавах на основе алюминия, цинка, никеля и штейнах с использованием изучаемых соединений.

### **Публикации**

По теме диссертации опубликовано 7 статей (3 - в реферируемых журналах, 4 - в сборниках научных трудов) и 12 тезисов докладов. Аттестована методика количественного химического анализа (свидетельство об аттестации № 253.074/01 от 11.12.2001 г. выдано ФГУП **УНИИМ**, г. Екатеринбург).

### **Апробация работы**

Основные результаты диссертационной работы доложены и обсуждены на XIV и XV Уральской конференции по спектроскопии (Заречный, 1999, 2001), VII Всероссийской конференции «Органические реагенты в аналитической химии» (Саратов, 1999), Всероссийской конференции "Химический анализ **веществ** и материалов" (Москва, 2000), VIII Международной конференции «Проблемы сольватации и **комплексобразования** в растворах», (Иваново, 2001), V Всероссийской научной конференции "Оксиды. Физико-химические свойства" (Екатеринбург, 2000), Всероссийской научно-практической конференции "Лабораторное дело: организация и методы исследований" (Пенза, 2001), Поволжской конференции по аналитической химии (Казань, 2001), III Всероссийской конференции молодых ученых «Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии», (**Саратов**, 2001), конференции "Молодые ученые **Волго-Уральского** региона на рубеже веков" (Уфа, 2001), X Всероссийской конференции «Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов» (Екатеринбург, 2001), Всероссийской конференции "Актуальные проблемы аналитической химии" (Москва, 2002), Региональной научной конференции "Проблемы теоретической и экспериментальной аналитической химии" (Пермь, 2002), XI Международном симпозиуме по межмолекулярным взаимодействиям и конформациям молекул (Саратов, 2002).

### **Объем и структура работы**

Диссертация состоит из введения, шести глав, выводов и списка литературы, включающей 158 библиографических ссылок, 1-го приложения. Работа изложена на 138 страницах машинописного текста, содержит 39 рисунков и 21 **таблицу**.

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В первой главе, являющейся литературным обзором, обобщены сведения о методах определения меди в различных объектах. Среди существующих методов наибольшее применение находят потенциометрия, инверсионная вольтамперометрия, атомно-абсорбционная и атомно-эмиссионная спектроскопии. Мешающее влияние ионов переходных металлов, влияние матричных эффектов, высокая стоимость оборудования и расходных материалов (спектроскопия) накладывают ограничение на использование этих методов при определении меди в продуктах и полупродуктах черной и цветной металлургии.

Широкий ассортимент органических реагентов и невысокая стоимость используемого оборудования обуславливают широкое распространение **спектрофотометрии**. Однако низкая селективность большинства аналитических реагентов требует использования экстракции образующихся комплексов органическими растворителями, при этом методы пригодны для определения малых содержаний меди (менее 1%). Поиск высокоселективных органических соединений для определения **меди(II)** остается актуальной задачей.

Перспективными аналитическими реагентами являются **комплексоны** ряда ААПК. Высокая селективность ААПК к ионам **меди(II)** дает основание использовать их в качестве модельных соединений при синтезе новых высокоселективных **хелатообразующих** лигандов.

С учетом литературных данных сформулированы задачи и цели исследования.

Во второй главе представлены способы получения изучаемых соединений и их кристаллических комплексов с ионами **меди(II)**, а также экспериментальные методы исследования.

Синтез **II** [1], **III** проводили по реакции **N-карбоксиэтилирования** соответствующего амина акриловой кислотой; **IV** - по реакции **азосочетания II** с **диазосульфаниловой** кислотой; **V**- взаимодействием **о-аминобензойной** кислоты с **акриламидом**. Соединения **IV** и **V** синтезированы впервые.

Синтез поликристаллов **комплексонатов** изучаемых соединений с ионами **меди(II)** проводили из насыщенных растворов реагентов путем добавления при нагревании избытка  $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$ . Монокристаллы комплексонатов соединений **I** и **V** получены перекристаллизацией их поликристаллических образцов из водно-метанольного/водно-этанольного раствора и воды соответственно.

Полученные соединения идентифицировали методами элементного анализа. ИК, ПМР спектроскопии. Чистоту реагентов **II-V** (98-99 %) устанавливали методом **потенциометрического** титрования их растворов раствором гидроксида калия.

### Методика потенциометрических измерений

Потенциометрическое титрование водных растворов исследуемых соединений в отсутствии и в присутствии ионов переходных металлов проводили бескарбонатным раствором КОН при ионной силе  $\mu=0.1$  моль/дм<sup>3</sup> (KCl) и температуре  $20\pm 1^\circ\text{C}$ , используя иономер **И-130М**, оснащенный стеклянным (**ЭСЛ-43-07**) и насыщенным **хлорсеребряным** (**ЭВЛ-1М3.1**) электродами. Электродную систему калибровали по стандартным буферным растворам в диапазоне pH от 1 до 9.

Расчет констант кислотной **ионизации** и **комплексобразования** проводили алгебраическим методом по программе **PHMETR** [4].

Методика спектрофотометрических измерений в УФ и видимой областях спектра

Электронные спектры поглощения растворов исследуемых соединений и их комплексов в области 200-1000 нм регистрировали на спектрофотометре СФ-46, используя **кварцевые** и стеклянные кюветы с толщиной поглощающего слоя 1.00 см. В канал сравнения помещали 0.1 **моль/дм<sup>3</sup>** раствор KCl, а в случае сильноокислых или сильнощелочных растворов – раствор HCl или КОН. При изучении **комплексобразования** в качестве раствора сравнения использовали раствор анализируемого соединения с соответствующим значением pH. Электронные спектры отражения сняты Скориком Ю.А. на спектрофотометре Shimadzu UV-3101PC (**Universidade do Porto**, г. Порто, Португалия). Расчет констант ионизации проводили, используя зависимости оптической плотности от pH растворов, с помощью программы FTMT.

Методика проведения ИК измерений

ИК спектры твердых соединений I-V и их **комплексонатов** измерены в области **4000-400 см<sup>-1</sup>** на **ИК-Фурье** спектрометре Spectrum V.BX II (Perkin Elmer). Обработка данных проведена с помощью программы Spectrum V.2.00. Образцы готовили прессованием таблеток с **KBr**. Волновые числа определяли с точностью до 4 см<sup>-1</sup>.

Методика проведения рентгеноструктурного анализа

**Рентгеноструктурный** анализ монокристаллов комплексных соединений проведен на автоматическом **четырёхкружном дифрактометре** Syntex P2<sub>1</sub>, д.х.н. Подберезской Н. В. (Институт неорганической химии СО РАН, г. Новосибирск) и д.х.н. Романенко Г.В. (Международный томографический центр СО РАН, г. Новосибирск).

**Третья глава** посвящена изучению кислотно-основных свойств IV и V, а также уточнению механизма кислотной ионизации III в водном растворе.

Изучение кислотно-основных и **комплексобразующих** свойств I-III проведено в работах [1-3]. Сопоставление свойств I-III со свойствами IV и V позволило выделить основные тенденции в изменении **хелатообразующих** свойств реагентов при модификации структуры ААПК, которые могут быть в дальнейшем учтены при синтезе новых соединений.

Изучение **протолитических** свойств IV и V проведено **спектрофотометрическим** и потенциометрическим методами.

Сняты спектры поглощения водных растворов изучаемых соединений ( $C_{IV,V}=1 \cdot 10^{-4}$  **моль/дм<sup>3</sup>** (200-350 нм);  $C_{IV}=5 \cdot 10^{-4}$  **моль/дм<sup>3</sup>** (350-650 нм)) при различной кислотности растворов. Отнесение максимумов полос поглощения УФ спектров водных растворов V проведено сопоставлением его спектральных характеристик с аналогичными характеристиками бензола, анилина, бензойной и *о*-аминобензойной кислот. Отнесение полос поглощения IV в видимой области спектра проведено на основании сравнения его спектров со спектрами его структурных аналогов – **4-N,N-ди(2-карбоксиэтил)аминоазобензол-4'-сульфо**кислоты [5] и метилового оранжевого [6].

Изучаемые соединения по **протолитическим** свойствам можно разделить на три группы: 1) соединение V является **однопротонной** кислотой; 2) соединения I-III - **двухпротонными** кислотами; 3) соединение IV - **трехпротонная** кислота. Все изучаемые соединения могут присоединять дополнительный протон.

Для расчета констант кислотной ионизации III, IV и V **спектрофотометрическим** методом были приготовлены серии растворов реагентов с концентрациями  $1 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup> в интервале pH от 1 до 10 при  $\mu=0.1$  моль/дм<sup>3</sup> и  $\mu=1.0$  моль/дм<sup>3</sup> (KCl). Используя зависимости оптической плотности от pH растворов, полученные при выбранных длинах волн (250 нм для III, IV; 248 нм для V), рассчитаны константы кислотной ионизации соединений III, IV, V.

На основании данных **потенциометрического** титрования  $1 \cdot 10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup> растворов III, IV и V раствором КОН при  $\mu=0.1$  моль/дм<sup>3</sup> (KCl) и  $t=20^\circ\text{C}$  проведен расчет их констант кислотной ионизации.

Значения констант кислотной ионизации, полученные из **спектрофотометрических** и **потенциометрических** данных, представлены в табл. 1. В настоящей работе уточнены значения констант ионизации III, значения  $pK_a$  для IV и V получены впервые.

Таблица 1.

**Константы кислотной ионизации I-V при  $\mu=0.1$  моль/дм<sup>3</sup> (KCl) и  $t=20^\circ\text{C}$**

Соед.	$pK_0$	$pK_1$	$pK_2$	$pK_3$
I	$*2.91 \pm 0.07^o$	$*3.90 \pm 0.05^b$	$*6.53 \pm 0.07^b$ $**6.41 \pm 0.07^b$	-
II	$*2.83 \pm 0.06^a$	$*3.90 \pm 0.04^a$	$*7.14 \pm 0.07^a$ $**7.13 \pm 0.12$ $**7.26 \pm 0.08^b$	
III	$**1.04 \pm 0.06^a$ $**1.73 \pm 0.23^b$	$*4.06 \pm 0.06$ $*4.04 \pm 0.04^b$	$*5.30 \pm 0.06$ $*5.36 \pm 0.07^b$ $**5.18 \pm 0.16$ $**4.68 \pm 0.24^b$	
IV	$*2.31 \pm 0.08$	$*3.15 \pm 0.06$	$*4.30 \pm 0.06$	$*7.26 \pm 0.05$ $**7.40 \pm 0.09$
V	$**1.51 \pm 0.11^a$	$**4.88 \pm 0.12$ $*5.01 \pm 0.02$	-	-

**Примечание:**

\* - **потенциометрия**; \*\* - **спектрофотометрия**;

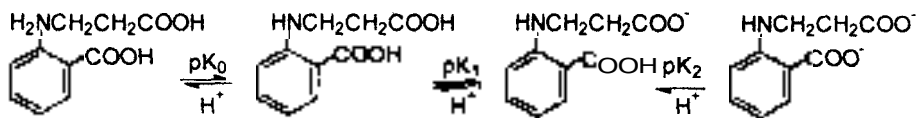
"  $\mu=1.0$  моль/дм<sup>3</sup> (KCl) и  $t=20^\circ\text{C}$ ; <sup>o</sup> - [2-3]; <sup>a</sup> - [1].

Ввиду того, что процессы отщепления протонов от функциональных групп, непосредственно связанных с бензольным кольцом, отражаются в спектрах поглощения соединений, полученные **спектрофотометрически** значения  $pK_a$  характеризуют соответствующие процессы ионизации.

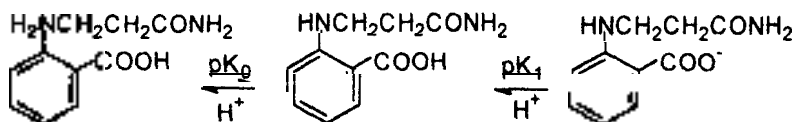
Заниженное значение  $pK_2$ , полученное из спектрофотометрических данных [2] для III, привело, на наш взгляд, к неверной трактовке механизма ионизации этого соединения. Близость значений <sup>III</sup> найденных нами из



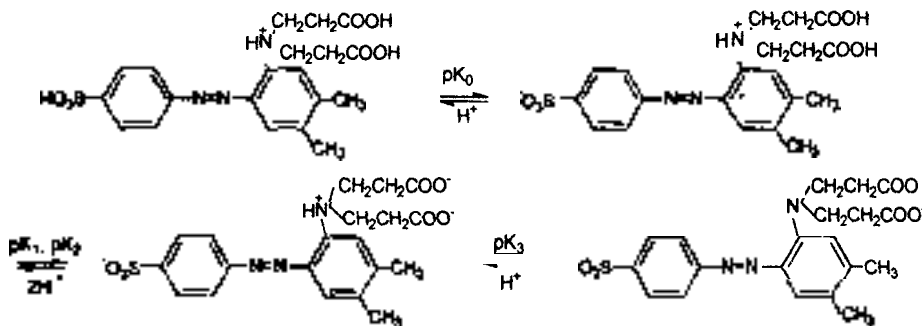
спектрофотометрических и потенциометрических данных, к соответствующим значениям констант ионизации бензойной ( $pK_a=4.21$ ,  $\mu=0.1$  моль/дм<sup>3</sup> KNO<sub>3</sub>,  $t=25^\circ\text{C}$  [7]) и о-аминобензойной ( $pK_a=4.85$ ,  $\mu=0.1$  моль/дм<sup>3</sup> KCl,  $t=25^\circ\text{C}$  [8]) кислот позволяет отнести  $pK_2^{\text{III}}$  к ионизации карбоксильной группы, связанной с бензольным кольцом. Предложен уточненный вариант схемы кислотно-основного равновесия соединения III в водных растворах:



На основании сравнения констант кислотной ионизации соединений III и V, полученных из спектрофотометрических и потенциометрических данных, предложена схема кислотно-основного равновесия соединения V:



Механизм кислотно-основного равновесия IV в водных растворах предложен на основании сравнения спектральных характеристик и констант кислотной ионизации соединения IV с соответствующими характеристиками его структурных аналогов - 4-N,N-ди(2-карбоксиэтил)аминоазобензол-4'-сульфокислоты [5] и метилового оранжевого [6]:



Механизмы кислотно-основных равновесий IV и V предложены впервые.

Четвертая глава посвящена исследованию комплексообразующих свойств соединений IV, V с ионами меди(II), никеля(II) и кобальта(II). Комплексообразующие свойства I-III представлены в работах [1-3], однако для изучения их аналитического применения потребовались дополнительные исследования.

С целью изучения комплексообразующих свойств IV и V с ионами переходных металлов получены спектры поглощения водных растворов

соответствующих **лигандов** ( $C_{IV,V}=1 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>), содержащих эквимольные количества ионов металлов. Несоблюдение закона аддитивности светопоглощения в системах **Cu(II)-IV; Cu(II)-V; Ni(II)-V**, указывает на протекающие процессы **комплексобразования**. Комплексобразование IV и V с ионами **Со(II)** спектрофотометрически не обнаружено.

Для систем **Cu(II)-IV** и **Cu(II)-V** ( $C_{Cu(II)}=C_{IV,V}=1 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>) построены зависимости оптической плотности растворов от pH. Установлено, что оптимальный интервал pH образования комплекса **Cu(II)-IV** от 5 до 7 (аналогично для **Cu(II)-I** и **Cu(II)-II** [1-3]), для комплекса **Cu(II)-V** - от 3 до 6 (аналогично для **Cu(II)-III**).

При исследовании **комплексобразующих** свойств I-V **спектрофотометрическим** методом нами учтен тот факт, что в УФ области спектра фиксируется изменение состояния лиганда, в области от 650 до 1000 нм регистрируется изменение координационного окружения центрального иона металла.

В настоящей работе изучены спектральные характеристики раствора сульфата **меди(II)** ( $C_{Cu(II)}=2 \cdot 10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup>) в присутствии **эквимольных** количеств изучаемых лигандов (**III-V**) в диапазоне pH от 1 до 8 и X от 650 до 1000 нм. Максимум **светопоглощения** растворов при pH от 1 до 2.5 наблюдается при 810 нм, что соответствует **аквакомплексу меди(II)**. При увеличении pH растворов наблюдается **гипсохромный** сдвиг и **гиперхромия** максимума полосы **поглощения** сульфата **меди(II)**, что указывает на протекающий процесс **комплексобразования** между ионами **меди(II)** и изучаемыми соединениями.

При увеличении концентрации лиганда I, II, IV спектр поглощения **меди(II)** не изменяется, что указывает на образование единственного комплексного соединения.

С увеличением концентрации лиганда в системах **Cu(II)-III** и **Cu(II)-V** происходит увеличение гипсохромного сдвига и гиперхромии максимума полосы **поглощения меди(II)**, что указывает на протекающие структурные изменения, вероятно, связанные с образованием комплексных частиц другого состава.

Методами молярных отношений и изомольных серий, снятых в УФ области спектра, установлен состав образующихся в растворах комплексов соединений III [2], IV и V с ионами **меди(II)**, равный 1:1. Определить состав комплексов, образующихся в присутствии избытка III-V, этими методами в УФ области не удалось из-за собственного светопоглощения лигандов. В видимой области спектра применение методов молярных отношений и изомольных серий ограничено растворимостью лигандов.

Проведено титрование  $1 \cdot 10^{-3}$  (III, V) и  $3 \cdot 10^{-3}$  (IV) моль/дм<sup>3</sup> растворов, содержащих эквимольные количества хлоридов **меди(II)**, **никеля(II)** и **кобальта(II)** при  $\mu=0.1$  моль/дм<sup>3</sup> (KCl) и  $t=20^{\circ}\text{C}$ . Для подтверждения нашего предположения о возможности образования комплексов состава **металл:лиганд** = 1:1 и 1:2 для соединений III и V проведено титрование растворов, содержащих  $1 \cdot 10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup> хлорида металла и по  $1 \cdot 10^{-3}$ ,  $2 \cdot 10^{-3}$ , 0.01 и 0.1 моль/дм<sup>3</sup> соединений III, V.

Установлено, что III и V в присутствии эквимольного количества ионов меди(II) образуют комплексы состава 1:1; присутствие комплексов состава металл:лиганд 1:2 незначительно. При увеличении концентрации лиганда доля комплекса состава металл:лиганд = 1:2 увеличивается и достигает 95 % при 100-кратном молярном избытке лиганда по отношению к Cu(II). Для III и V потенциометрически обнаружено также комплексообразование с ионами Ni(II). Комплексообразование III-V с ионами кобальта(II) не обнаружено.

Существование комплекса состава Cu(II):V = 1:2 в водном растворе подтверждается сравнением спектров отражения твердых комплексонатов меди(II) с соед. V ( $\text{CuQ}^{\text{V}}_2$ ) и *о*-аминобензойной кислотой ( $\text{Cu(Антр.)}_2$ ) со спектрами поглощения растворов меди(II), содержащих избыток V в диапазоне длин волн от 650 до 1000 нм.

Совпадение максимума светопоглощения раствора сульфата меди(II), содержащего избыток лиганда V, с максимумом отражения твердого антранилата меди(II)  $\text{Cu(Антр.)}_2$  свидетельствует о том, что ионы меди(II) в присутствии избытка V образуют комплекс состава медь(II):лиганд = 1:2, причем в координации Cu(II) участвуют атом азота амино- и атом кислорода карбоксильной групп соед. V.

Отличие формы спектра отражения твердого комплексоната  $\text{CuQ}^{\text{V}}_2$  от формы спектра поглощения раствора сульфата меди(II), содержащего избыток лиганда V, снятых в видимой области спектра, свидетельствуют о различном окружении центрального иона металла. Подобие значений констант устойчивости аналогичных комплексов соед. V ( $\lg\beta_{\text{CuV}} = 4.02$ ,  $\lg\beta_{\text{CuV}2} = 6.02$ , табл. 2) и *о*-аминобензойной кислоты с ионами меди(II) ( $\lg\beta_{\text{CuАнтр}} = 3.70$ ,  $\lg\beta_{\text{CuАнтр}2} = 6.36$ ,  $\mu = 0.15 \text{ моль/дм}^3$ ,  $\text{KNO}_3$ ,  $t = 37^\circ\text{C}$  [8]) дает основание предположить, что в образовании комплексов Cu(II)-V в водных растворах участвует только антранилатный фрагмент соед. V, а карбамидная группа в комплексообразовании не вступает. В противном случае, замыкание  $\beta$ -аланинамидных циклов должно было привести к значительному увеличению устойчивости комплексов  $\text{CuQ}^{\text{V}}$  и  $\text{CuQ}^{\text{V}}_2$ .

Потенциометрически установлено, что IV, как и I и II [1-3], образует с Cu(II) единственное комплексное соединение состава металл:лиганд = 1:1.

Значения констант устойчивости комплексов  $\text{CuQ}^{\text{III}}_2$ ,  $\text{NiQ}^{\text{III}}$ ,  $\text{NiQ}^{\text{III}}_2$ ,  $\text{CuQ}^{\text{IV}}$ ,  $\text{CuQ}^{\text{V}}$ ,  $\text{CuQ}^{\text{V}}_2$ ,  $\text{NiQ}^{\text{V}}$ ,  $\text{NiQ}^{\text{V}}_2$  получены впервые и носят справочный характер. Константы устойчивости комплексов с ионами меди(II) и никеля(II) соединений I-V представлены в табл. 2.

Сопоставление значений констант ионизации и комплексообразования I-V позволило установить основные тенденции изменения свойств ААПК при их модифицировании:

1. Введение электронодонорных заместителей в *мета*- и *пара*-положение бензольного кольца соединения I приводит к увеличению устойчивости комплекса  $\text{CuQ}^{\text{II}}$  по сравнению с устойчивостью  $\text{CuQ}^{\text{I}}$ , при этом свойство избирательности II к ионам меди(II) сохраняется [1];

2. Введение электроноакцепторной азогруппы в бензольное кольцо соед. II понижает устойчивость комплекса  $\text{CuQ}^{\text{IV}}$  по сравнению с комплексом  $\text{CuQ}^{\text{II}}$ .

Близость значений констант устойчивости обоих комплексов указывает на то, что в случае соед. IV в комплексообразовании участвует только аминодипропионатная группировка, **сохраняющая** свойство избирательности к ионам **меди(II)**.

Таблица 2.

**Константы комплексообразования соед. I-V с ионами Cu(II) и Ni(II)**

Соед. О	Lgβ <sub>МО</sub> (μ=0.1 моль/дм <sup>3</sup> (KCl), t=20°C)				
	CuQ*	CuQ**	CuQ <sub>2</sub> *	NiQ*	NiQ <sub>2</sub> *
I	5.58±0.07 <sup>a</sup>	5.61±0.28 <sup>a</sup>	-	-	-
II	7.15±0.07 <sup>o</sup>	7.35±0.34	-	-	-
III	6.41±0.07 6.63±0.13 <sup>b</sup>	6.44±0.15 <sup>b</sup>	7.11±0.07	3.51±0.06	4.1210.06
IV	6.36±0.12	6.15±0.14	-	-	-
V	4.02±0.02	4.25±0.11	6.02±0.07	1.83±0.04	2.7210.05

**Примечание.**

\*-найденно **потенциометрически**; \*\*-найденно **спектрофотометрически**;

<sup>a</sup> – [3]; <sup>o</sup> – [1]; <sup>b</sup> – [2].

3. Введение **электроноакцепторной** карбоксильной группы в **орто-положение** бензольного кольца относительно аминогруппы приводит к существенному снижению основности донорного атома азота, однако устойчивость комплексов соединения III с ионами Cu(II) выше в сравнении с устойчивостью аналогичного комплекса соединения I. Последнее объясняется присутствием в одном из **шестичленных циклов** комплекса **Cu-Q<sup>III</sup>** фрагмента бензольного кольца, содержащего двойную связь. Трансформация геометрии **хелатообразующего** узла соед. III по сравнению с соед. I без изменения природы и количества **донорных** атомов приводит к тому, что соед. **III** образует комплексы не только состава **металл:лиганд=1:1** (металл = медь, никель), но и состава **металл:лиганд=1:2**.

4. Замена -COOH группы в соед. III на **-CONH<sub>2</sub>** группу (соед. V) приводит к значительному снижению устойчивости комплекса соед. V с ионами **меди(II)**. При этом близость значений констант устойчивости комплексов **CuQ<sup>I</sup>** и **CuQ<sup>V</sup><sub>2</sub>** к соответствующим значениям констант устойчивости комплексов **o**-аминобензойной кислоты дает основание предполагать, что **-CONH<sub>2</sub>** группа соед. V в комплексообразовании не участвует.

**Пятая глава** посвящена изучению состава и структуры кристаллических комплексов I, III и V с ионами **меди(II)**.

ИК спектры соединений III и V отличаются от ИК спектра I. Отсутствие полос колебания связей **N<sup>+</sup>-H** и **COO<sup>-</sup>**, а так же присутствие полосы **νN-H**, указывает на наличие вторичного амина в III и V, а не третичного (как в случае I). Наличие полосы **ν O-H (-COOH)** в спектрах III и V подтверждает отсутствие бетаинового строения соед. III и V.

ИК спектры **комплексонатов** I, III, V с ионами **меди(II)** во всех случаях отличны от спектров свободных лигандов: отсутствуют полосы поглощения,

**соответствующие** протонированной карбоксильной группе ( $\nu\text{C}=\text{O}$  и  $6\text{OH}$ ) (I, III, V) и аминогруппе ( $\nu\text{N}^+-\text{H}$  и  $6\text{N}^+-\text{H}$ ) (I), что указывает на координацию соответственно атомов O и N с ионами металла. Смещение полосы поглощения  $\nu\text{C}=\text{O}$  ( $-\text{CONH}_2$ ) в случае соед. V в область более низких частот позволяет сделать предположение, что в координации иона металла принимает участие карбонильный атом кислорода карбамидной группы. Присутствие полосы поглощения  $\nu\text{O}-\text{H}$  воды свидетельствует об образовании кристаллогидратов для всех описываемых комплексов.

### **Состав и структура кристаллического комплекса I с ионами меди(II)**

Состав и структура кристаллических **комплексонатов** некоторых замещенных **N-арил-3-аминопропионовых** кислот с ионами меди (II) описаны в работах [9-10]. Изучение состава и структуры кристаллического комплекса **меди(II)** с **N,N-ди(2-карбоксиэтил)анилином** - родоначальником ААПК не проводилось.

В настоящей работе проведен синтез и **рентгеноструктурный** анализ монокристалла **комплексоната меди(II)** с соед. I состава  $[\text{CuQ}^1(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 1/3\text{CH}_3\text{OH} \cdot 1/6\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ .

Комплекс кристаллизуется в ромбической сингонии, пр. гр.  $R\bar{3}$ ,  $a=b=16.433(2)$  Å,  $c=32.754(7)$  Å,  $\alpha=\beta=90^\circ$ ,  $\gamma=120^\circ$ ,  $V=7660(2)$  Å<sup>3</sup>.

Координационный полиэдр атома Си представляет собой квадратную пирамиду (4+1). **Базальная** плоскость пирамиды образована атомами O (Си-O, 1.939 Å) и N (Си-N, 2.051 Å) **тридентатного** лиганда I и атомом O молекулы воды (Си-Ow, 2.009 Å). В вершине пирамиды располагается атом O второй молекулы воды (Си-Ow, 2.298 Å). Бензольное кольцо располагается перпендикулярно **базальной** плоскости координационного полиэдра (рис. 1).

Анализ **комплексообразующих** свойств ААПК [1-3], **рентгеноструктурных** данных для монокристаллов комплексонатов некоторых ААПК с ионами **меди(II)** [9-10], а также полученных в настоящей работе данных о составе и строении кристаллического комплекса I с ионами **меди(II)** позволил выделить некоторые факторы, определяющие селективность ААПК к **Си(II)**:

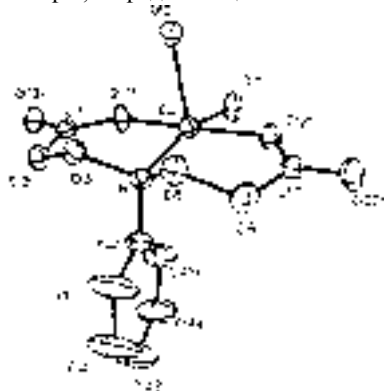


Рис. 1. Строение и нумерация атомов в комплексе.

$\text{CuQ}^1 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 1/3\text{CH}_3\text{OH} \cdot 1/6\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ .

Атомы H не показаны.

• **Дентатность лиганда.** Наибольшую избирательность проявляют **тридентатные анилиндипропионаты**, не содержащие *орто*-заместителей, способных к координации катиона (например,  $-\text{COOH}$ ).

• **Геометрический фактор.** Наличие в лигандах ААПК **объемных пропионатных групп** и **стерические** эффекты, создаваемые **фенильным** заместителем, приводят к образованию ими единственных комплексных соединений с ионами **Си(II)** состава 1:1, что может рассматриваться как дополнительный фактор селективности.

### **Состав и структура кристаллического комплекса V с ионами меди(II)**

Состав комплекса соед. V с ионами **меди(II)** и дентатность лиганда установлены на основании данных **рентгеноструктурного** анализа.

Нами синтезированы монокристаллы **комплексонатов меди(II)** с соед. V. Кристаллы  $[\text{CuQ}_2^{\text{V}}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  моноклинные,  $a = 9.089(2) \text{ \AA}$ ,  $b = 8.205(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 18.249(4) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 90.00^\circ$ ,  $(\beta = 101.89(3)^\circ, \gamma = 90.00^\circ, V = 1331.7(5) \text{ \AA}^3$ .

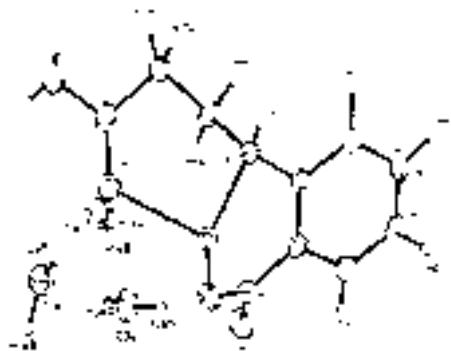


Рис. 2. Фрагмент молекулы комплекса  $[\text{CuQ}_2^{\text{V}}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Атомы Н не показаны.

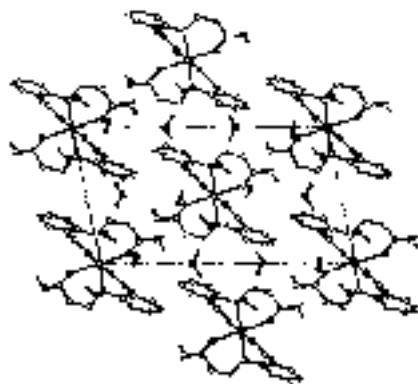


Рис. 3. Упаковка молекул комплекса  $[\text{CuQ}_2^{\text{V}}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в структуре кристалла.

Координационный полиэдр атома меди - искаженная тетрагональная бипирамида (4+2). В **базальной** плоскости располагаются атомы кислорода двух карбоксильных групп (Cu-O, 1.957 Å) и атомы азота аминогрупп (Cu-N, 2.016 Å) лигандов. Аксиальные **позиции бипирамиды** занимают атомы кислорода двух **пропионамидных** групп, которые координируют с Cu(II) (среднее расстояние Cu-O, 2.406 Å). Атом меди лежит в плоскости основания (рис. 2, 3).

Аксиальное расположение пропионамидных групп молекулы комплекса  $\text{CuQ}_2^{\text{V}}$ , а также достаточно длинная связь Cu-O (-CONH<sub>2</sub>, 2.406 Å) по сравнению с длиной связи Cu-O (H<sub>2</sub>O, 2.102 Å) способствуют тому, что в разбавленных растворах молекулы воды выигрывают в конкуренции с -CONH<sub>2</sub> группой за координацию с ионами Cu(II).

**Шестая глава** посвящена разработке **спектрофотометрических** методик определения меди с **помощью** изучаемых соединений.

Изучены аналитические свойства I-V. В табл. 3 представлена сравнительная **характеристика** условий спектрофотометрического определения **меди(II)** с помощью I-V в УФ области спектра. Ионы, не мешающие спектрофотометрическому определению **меди(II)**, представлены в табл. 4.

Таблица 3.

**Сравнительная характеристика условий спектрофотометрического  
определения меди(II) с I-V**

Параметры	Соед. I	Соед. II	Соед. III	Соед. IV	Соед. V
$\lambda$ , нм	254	252	250	250	248
РН	4.5-5.5	6.0	4.5	5.0	6.5
Буферный раствор	Аммиач.-ацетатн.	-II-	-II-	-II-	-II-
т, мин	5	5	5	5	5
$\epsilon$ , дм <sup>3</sup> /моль·см	2663	3290	1712	3042	2617
Диап. опред. концентраций, г/дм <sup>3</sup>	(0.5-2.0)·10 <sup>-2</sup>	(0.3-2.0)·10 <sup>-2</sup>	(0.9-2.5)·10 <sup>-2</sup>	(0.3-1.9)·10 <sup>-2</sup>	(0.5-2.0)·10 <sup>-2</sup>
Предел обнаружения, мг/дм <sup>3</sup>	4.9	2.4	8.8	2.9	4.5

Таблица 4.

**N-кратные молярные избытки ионов, не мешающие определению  
меди(II) с I-V**

Соед	N										
	Катионы										
	K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Ba <sup>2+</sup>	Cd <sup>2+</sup>	Co <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>
I	1000					750		500		250	200
II	1000					750		500		250	200
III	1000				25			10		20	50
IV	1000						1000		10	500	200
V	1000				-	25	0			50	
	Катионы					Анионы					
	Cr <sup>3+</sup>	Al <sup>3+</sup>	*Fe <sup>3+</sup>	A	Б	Cl <sup>-</sup>	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	NO <sub>3</sub>	
I	5	10	0.01	100	250	1000				30	
II	1			100	250	1000				25	
III	5			10	20	1000				250	
IV	1			50	100	1000				10	
V	5			-	20	1000				25	

**Примечание:** А - Lu<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup>, Dy<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup>, Pr<sup>3+</sup>, Sc<sup>3+</sup>, Tm<sup>3+</sup>; Б - Ho<sup>3+</sup>, Y<sup>3+</sup>, La<sup>3+</sup>, Sr<sup>2+</sup>; \*-собственное поглощение ионов Fe<sup>3+</sup> мешает определению меди(II).

Способность соединения II селективно образовывать комплексы с ионами **меди(II)**, обладающие наибольшим молярным коэффициентом **светопоглощения** среди изученных комплексов **ААПК**, обуславливают его использование в качестве перспективного аналитического реагента для спектрофотометрического определения **меди(II)**.

Нами разработаны спектрофотометрические методики количественного химического анализа (МКХА) меди на уровне 1-10 % в сложноокисдных системах типа  $\text{La}_y\text{Sr}_{1-x}\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$  ( $0.05 < x < 0.4$ ,  $0.9 < y < 1.0$ ) с помощью МП, V. Результаты определения меди в  $\text{La}_y\text{Sr}_{1-x}\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$  представлены в табл. 5.

Проведена процедура аттестации МКХА меди в сложноокисдных материалах с помощью II. Свидетельство об аттестации выдано ФГУП УНИИМ г. Екатеринбурга (№ 253.074/01 от 11.12. 2001 г.)

Таблица 5.

Результаты спектрофотометрического определения меди в сложно-  
**окисдных материалах типа  $\text{La}_y\text{Sr}_{1-x}\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$  ( $0.05 < x < 0.4$ ,  $0.9 < y < 1.0$ ) с I, III и V**

Образец	Заши- товано меди, %	Опреде- лено AAC, n=9, p=0.95	Определено спектрофотометрически				
			Найдено меди, %	п	Sm	Sr, %	$\Delta\delta$ , % (p=0.95)
			определено с I				
$\text{LaMn}_{0.6}\text{Cu}_{0.4}\text{O}_3$	10.36	$10.30 \pm 0.08$	10.37	10	0.15	1.44	0.11
$\text{LaMn}_{0.7}\text{Cu}_{0.3}\text{O}_3$	7.80	$7.78 \pm 0.07$	7.83	10	0.11	1.40	0.08
$\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Mn}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_3$	2.67	$2.71 \pm 0.05$	2.64	10	0.07	2.65	0.05
			определено с III				
$\text{LaMn}_{0.7}\text{Cu}_{0.3}\text{O}_3$	7.80	$7.78 \pm 0.07$	7.68	10	0.09	1.17	0.06
$\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Mn}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_3$	2.67	$2.71 \pm 0.05$	2.79	10	0.05	1.79	0.04
			определено с V				
$\text{LaMn}_{0.6}\text{Cu}_{0.4}\text{O}_3$	10.36	$10.30 \pm 0.08$	10.25	9	0.13	1.26	0.10
$\text{LaMn}_{0.7}\text{Cu}_{0.3}\text{O}_3$	7.80	$7.78 \pm 0.07$	7.77	9	0.08	1.03	0.06
$\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Mn}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_3$	2.67	$2.71 \pm 0.05$	2.65	9	0.05	1.89	0.04
$\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Mn}_{0.95}\text{Cu}_{0.05}\text{O}_3$	1.34	$1.37 \pm 0.04$	1.35	9	0.05	3.70	0.04

Апробирована методика определения от 1 до 10 % меди в материалах типа  $\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$  ( $0.05 < x < 0.4$ ,  $0.9 < y < 1.0$ ) с помощью II методом дифференциальной **спектрофотометрии**.

При изучении влияния ионов металлов на **светопоглощение** комплексов исследуемых соединений с ионами **меди(II)** обнаружено, что присутствие ионов **железа(III)** мешает **спектрофотометрическому** определению **меди(II)**, ввиду их собственного светопоглощения в УФ области спектра. При маскировании **железа(III)** нами учтен тот факт, что **двухзарядные** ионы металлов из ряда



**Ирвинга-Вильямса** не мешают **спектрофотометрическому** определению **меди(II)** с I, II. Поэтому маскирование **железа(III)** проведено путем восстановления его до **железа(II)** гидросиламином. Установлено, что данным способом возможно определение **меди(II)** с помощью II в присутствии 25-кратного молярного избытка ионов **железа(III)**.

В ходе данной работы разработаны **МКХА** меди в сплавах на никелевой, алюминиевой и цинковой основах, правильность которых подтверждена анализом соответствующих стандартных образцов (СО) состава сплавов (табл. 6). Разработана **МКХА** меди в штейнах (табл. 7).

Таблица 6.  
Результаты определения меди в СО состава сплавов с **помощью I-III**

СО	Содер. Си по паспор- ту.%	Градуировочный график					Метод добавок				
		Найде- но меди, %	п	Sm	Sr %	$\Delta\delta$ , % (p=0.95)	Найде- но меди. %	п	Sm	Sr %	A5, % <P= 0.95)
определено с I											
268-а	1.46	1.45	9	0.07	4.83	0.05	1.44	12	0.03	2.08	0.02
69-г	3.36	3.31	9	0.09	2.72	0.07	3.37	12	0.05	1.48	0.03
НХД-76	4.98	4.93	9	0.09	1.83	0.07	5,00	12	0.07	1.40	0.04
определено с II											
268-а	Г 1.46	1.45	9	0.02	1.38	0.02	1.47	15	0.01	0.68	0.01
69-г	3.36	3.37	8	0.03	0.90	0.03	3.35	15	0.04	1.19	0.02
НХД-76	4.98	4.96	19	0.06	1.21	0.03	4.99	15	0.06	1.20	0.03
определено с III											
268-а	1.46	1.44	9	0.02	1.46	0.02	-	-	-	-	-

Таблица 7.  
Результаты **спектрофотометрического определения** меди в штейнах с помощью I и II в сравнении с результатами, полученными методом ААС (n=9, p=0.95)

Спектрофотометрический метод								ААС			
определено с I				определено с II							
Найдено меди, %	Sm	Sr, %	$\Delta\delta, \%$	Найдено меди, %	Sm	Sr, %	$\Delta\delta, \%$	Найдено меди, %	Sm	Sr, %	$\Delta\delta, \%$
1.27	0.03	2.36	0.02	1.34	0.03	2.24	0.02	1.32	0.02	1.52	0.02
-	-	-	-	1.40	0.03	2.14	0.02	1.40	0.03	2.14	0.02
-	-	-	-	1.54	0.02	1.30	0.02	1.56	0.03	1.92	0.02
1.70	0.05	2.94	0.04	1.65	0.04	2.42	0.03	1.67	0.03	1.80	0.02
2.53	0.06	2.37	0.05	2.59	0.07	2.70	0.05	2.57	0.05	1.95	0.04

Разработанные методики имеют ряд несомненных преимуществ:

- селективность;
- отсутствие токсичных органических растворителей;
- экспрессность (5-10 минут);
- экономичность.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Спектрофотометрическим и потенциометрическим методами впервые определены константы кислотной ионизации соед. **IV-V** при  $\alpha=1.0$  и  $0.1$  моль/дм<sup>3</sup> (KCl) и  $t=20^\circ\text{C}$ , предложены механизмы их ионизации в водных растворах. Уточнен механизм кислотно-основной ионизации соединения **III** в водных растворах.
2. Методами **спектрофотометрии** и потенциометрии впервые установлено, что **IV** и **V** образуют в водных растворах комплексные соединения с ионами **меди(II)** состава **1:1**. Соединения **III** и **V** образуют также комплексы с ионами **никеля(II)**. В присутствии избытка лиганда по отношению к ионам **меди(II)** и **никеля(II)** соед. **III** и **V** образуют комплексы состава **металл:лиганд=1:2**. Для изученных комплексов установлены оптимальные области pH их образования в растворе и впервые рассчитаны константы устойчивости при  $\alpha=0.1$  моль/дм<sup>3</sup> KCl и  $t=20^\circ\text{C}$ .
3. Синтезированы поликристаллические комплексы соед. **III**, **V** с ионами **меди(II)**, для которых на основании данных элементного анализа установлен следующий состав:  $\text{CuQ}^{\text{III}} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CuQ}_2^{\text{V}} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . По данным ИК спектроскопии соед. **III** и **V** выступают как **тридентатные лиганды**, в координации участвуют атом азота вторичной аминогруппы, атом кислорода карбоксильной группы, непосредственно связанной с бензольным кольцом, атом кислорода карбоксильной группы **аминопропионатной** группировки (**III**) и атом кислорода карбамоильной группы **карбамоилэтильной** группировки (**V**).
4. Впервые синтезированы монокристаллы **комплексонатов I** и **V** с ионами **меди(II)**. Данными **рентгеноструктурного** анализа установлены состав и структура соответствующих кристаллических комплексов: состав комплекса **I** с ионами **меди(II)** **1:1**: соед. **V** образует комплекс с **Cu(II)** состава **металл:лиганд=1:2** с **антранилатными** и **аминопропионамидными** циклами. Установлено, что в водных растворах  $-\text{CONH}_2$  группа соед. **V** в **комплексобразовании** с ионами **меди(II)** не участвует. Выделены некоторые факторы, обуславливающие селективность **ААПК** к ионам **меди(II)**: дентатность лиганда и **стерическое** влияние аминодипропионатной группы и бензольного кольца.
5. Выбраны условия **спектрофотометрического** определения **меди(II)** с помощью **I-V**. Изучено влияние различных ионов на светопоглощение комплексов соед. **I-V** с ионами **меди(II)**. Установлена высокая селективность **I**, **II**, **IV** к ионам **меди(II)**.
6. Выбраны условия маскирования **железа(III)** при определении ионов **меди(II)** с **II**. Разработаны спектрофотометрические методики количественного химического анализа меди в **сложноокисдных** материалах и продуктах

металлургического производства с помощью изученных соединений. Проведена метрологическая аттестация МКХА меди в **сложноокисидных** материалах с помощью II.

### Список литературы

1. Скорик Ю.А., Неудачина Л.К., Вшивков А.А., Ятлук Ю.Г., Герт Н.В. **N,N-ди-(2-карбоксиэтил)-3,4-ксилидин: синтез, протолитические равновесия, комплексообразование с ионами меди (II)** // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73, вып. 12. С. 2269-2271.
2. Мелкозеров В.П., Неудачина Л.К., Вшивков А.А. **Спектрофотометрическое и потенциометрическое** изучение состояния **N-арил-3-аминопропионовых кислот** // Журн. общ. химии. 1997. Т. 67, №1. С. 98-103.
3. Скорик Ю.А., Неудачина Л.К., Вшивков А.А. **Корреляционный анализ кислотно-основных и комплексообразующих свойств N,N-ди(2-карбоксиэтил)анилинов** // Журн. общ. химии. 1999. Т. 69, №2. С. 296-301.
4. Бородин В.А, Козловский Е.В., Васильев В.И. **Обработка результатов потенциометрического исследования комплексообразования в растворах на ЭЦВМ** // Журн. неорган. химии. 1986. Т. 31, вып. 1. С. 10-16.
5. Скорик Ю.А., Неудачина Л.К., Осинцев А.В., Ятлук Ю.Г., Вшивков А.А., Осинцева Е.В. **Протолитические равновесия некоторых N,N-ди(2-карбоксиэтил)аминоазобензолсульфокислот в водных растворах** // Журн. органич. химии. 2002. Т.38, №3. С. 407-410.
6. Бишоп. Э. **Индикаторы.** М.: Мир. 1976. 496 с.
7. Azab H.A., Ahmed I.T., **Mahmoud M.R.** // J. Chem. Eng. Data. 1995. V. 40, № 2. P. 523-528.
8. Miche H., **Brumas V., Berthon G.** Copper (II) interactions with nonsteroidal **antiinflammatory** agents 2. Anthranilic acid as a potential (OH)-O-center dot-inactivating ligand // J. **Inorg.** Biochem. 1997. V. 68, №1. P. 27-38.
9. Скорик Ю.А., Романенко Г.В., Неудачина Л.К., Вшивков А.А. **Синтез и кристаллическая структура дигидрата диаква[N,Nди(2-карбоксиэтил)-о-анизидинато]меди (II)** // Коорд. химия. 2001. Т. 27, №11. С. 845-851.
10. Skorik Y.A., Romanenko G.V., Gomes C. A.R., **Neudachina L.K., Vshivkov A.A.** Synthesis, XRD structure and **propertis** of diaqua(p-toluidine-N,N-di-3-propionato)copper(II) **dihydrate[u(p-Tdp)H<sub>2</sub>O]<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O** // Polyhedron. 2002. V.21, № 27-28. P. 2719-2725.

**Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:**

1. Скорик Ю.А., Неудачина Л.К., Коротовских (Осинцева) Е.В., Вшивков А.А. **Спектрофотометрическое определение меди в La(Sr)M<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>O<sub>3</sub> (M-Co, Mn) с N,N-ди(2-карбоксиэтил)-3,4-ксилидином** // Заводск. лаборатория. 2001. Т. 67, № 3. С. 15-17.
2. Скорик Ю.А., Неудачина Л.К., Осинцев А.В., Ятлук Ю.Г., Вшивков А.А., Осинцева Е.В. **Протолитические равновесия N,N-ди(2-карбоксиэтил)аминоазобензолсульфокислот в водных растворах** // Журн. органич. химии. 2002. Т. 38, № 3. С. 407 – 410.

3. Скорик Ю.А., Подберезская Н.В., Романенко Г.В., Осинцева Е.В., Неудачина Л.К., Вшивков А.А. О селективности **анилиндипропионовых** кислот к ионам меди (II). Синтез и кристаллическая структура  $[\text{CuAdp}(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 1/3\text{CH}_3\text{OH} \cdot 1/6\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , Adp=анилин-N,N-ди-3-пропионат // Журн. неорган. химии, 2003. Т. 48, № 2. С. 246-251.
4. Скорик Ю.А., Коротовских (Осинцева) Е.В., Неудачина Л.К., Вшивков А.А. **Спектрофотометрическое** определение меди в **сложнооксидных** материалах  $\text{La}(\text{Sr})\text{M}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$  (M-Co, Mn) // Труды V Всероссийской научной конференции "Оксиды. Физико-химические свойства". Екатеринбург. 2000. С. 423-425.
5. Осинцева Е.В., Скорик Ю.А., Неудачина Л.К., Вшивков А.А., Шуняев К.Ю. Новый **спектрофотометрический** реагент для определения меди в сложнооксидных материалах и продуктах металлургического производства // Межвузовский сб. науч. трудов «Электрохимические, оптические и кинетические методы в химии». Казань, 2000. С. 236-243.
6. Осинцева Е.В., Скорик Ю.А., Неудачина Л.К., Вшивков А.А., Шуняев К.Ю. Новый спектрофотометрический метод определения меди в штейнах // Труды Всероссийской научно-практической конференции "Лабораторное дело: организация и методы исследований". Пенза, 2001. С 41-42.
7. Осинцева Е.В., Неудачина Л.К., Шуняев К.Ю., Скорик Ю.А., Вшивков А.А. Экспресс-метод определения меди в сплавах // Труды X Всероссийской конференции «Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов». Т. 2 Экспериментальные исследования металлических расплавов. Екатеринбург, 2001. С. 112-113.
8. Скорик Ю.А., Коротовских (Осинцева) Е.В., Неудачина Л.К., Вшивков А.А. Спектрофотометрическое определение меди в сложнооксидных материалах // Тез. докл. XIV Уральской конференции по спектроскопии. Заречный, 1999. С. 129-130.
9. Скорик Ю.А., Коротовских (Осинцева) Е.В., Неудачина Л.К., Вшивков А.А. Спектрофотометрическое определение меди в  $\text{La}(\text{Sr})\text{M}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$  (M-Co, Mn) **C N,N-ди(2-карбоксиэтил)-3,4-ксилидином** // Тез докл. VII Всероссийской конференции «Органические реагенты в аналитической химии». Саратов, 1999. С.128-130.
10. Неудачина Л.К., Скорик Ю.А., Осинцева Е.В., Вшивков А.А. Селективный спектрофотометрический метод определения меди // Тез. докл. Всероссийская конференция "Химический анализ веществ и материалов". Москва, 2000. С.245-246.
11. Осинцева Е.В., Скорик Ю.А., Неудачина Л.К., Шуняев К.Ю., Вшивков А.А. Протолитические равновесия некоторых **N,N-ди(2-карбоксиэтил)аминоазобензолсульфокислот** в водных растворах // Тез. докл. VIII Международной конференции «Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах». Иваново. 2001. С. 123-124.
12. Осинцева Е.В., Скорик Ю.А., Неудачина Л.К., Исакова О.В., Вшивков А.А., Шуняев К.Ю. **N,N-ди(2-карбоксиэтил)-3,4-ксилидин** для определения меди в объектах металлургического производства // Тез докл. XV Уральской конференции по спектроскопии. Заречный, 2001. С. 138-140.

13. Осинцева Е.В., Скорик Ю.А., Неудачина Л.К., Юлдашева Т. Р., Вшивков А.А., Шуняев К.Ю. **Протолитические и комплексообразующие свойства N,N-ди(2-карбоксиэтил)-4,5-диметиламиноазобензол-4'-сульфокислоты** // Тез докл. XV Уральской конференции по спектроскопии. Заречный, 2001. С. 140-142.
14. Осинцева Е.В., Неудачина Л.К., Шуняев К.Ю., Скорик Ю.А., Вшивков А.А. Новая методика определения меди в штейнах // Тез. докл. Поволжской конференции по аналитической химии. Казань, 2001. С. 164.
15. Осинцева Е.В., Неудачина Л.К., Шуняев К.Ю., Скорик Ю.А., Осинцев А.В., Вшивков А.А., Юлдашева Т.Р. Изучение **комплексообразующих** свойств N,N-ди(2-карбоксиэтил)-4,5-диметиламиноазобензол-4'-сульфокислоты // Тез. докл. III Всероссийской конференции молодых ученых «Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии». Саратов, 2001. С. 175.
16. Осинцева Е.В., Неудачина Л.К., Шуняев К.Ю., Скорик Ю.А., Вшивков А.А. **N,N-ди(2-карбоксиэтил)анилин** и его аналитическое применение // Тез. докл. Региональной конференции молодых ученых "Молодые ученые Волго-Уральского региона на рубеже веков". Уфа, 2001. С. 64-65.
17. Осинцева Е.В., Неудачина Л.К., Шуняев К.Ю., Скорик Ю.А., Вшивков А.А. **N-(2-карбамоилэтил)анилины** - новая группа селективных комплексообразующих реагентов // Тез. докл. Всероссийской конференции "Актуальные проблемы аналитической химии". Москва, 2002. С. 12-13.
18. Осинцева Е.В., Неудачина Л.К., Скорик Ю.А., Вшивков А.А., Романенко Г.В. **Азопроизводные** и амиды **N-арил-3-аминопропионовых** кислот - новые селективные аналитические реагенты // Тез. докл. Региональной научной конференции "Проблемы теоретической и экспериментальной аналитической химии". Пермь, 2002. С. 127.
19. Скорик Ю.А., Подберезская Н.В., Романенко Г.В., Осинцева Е.В., Неудачина Л.К., Вшивков А.А. **Конформация анилин-N,N-ди-3-пропионат (Adp) лиганда** в кристаллической структуре комплекса меди (II) // **Программа XI** Международного симпозиума по межмолекулярным взаимодействиям и **конформациям** молекул. А.А. Саратов, 2002. С. 8.
20. Осинцева Е.В., Скорик Ю.А., Неудачина Л.К., Шуняев К.Ю. **«Сложноокисдные материалы. Спектрофотометрическая методика количественного химического анализа массовой доли меди»** // Свидетельство об аттестации МВИ № 253.074/01 от 11 декабря 2001 г., выданное Государственным комитетом РФ по стандартизации и метрологии **ФГУП «УНИИМ»**.